

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80211

(P2002-80211A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	H 4 G 0 5 4
37/34		37/34	4 G 0 6 9
B 2 8 B 3/00		B 2 8 B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-267884 (P2000-267884)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小中原 馨

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

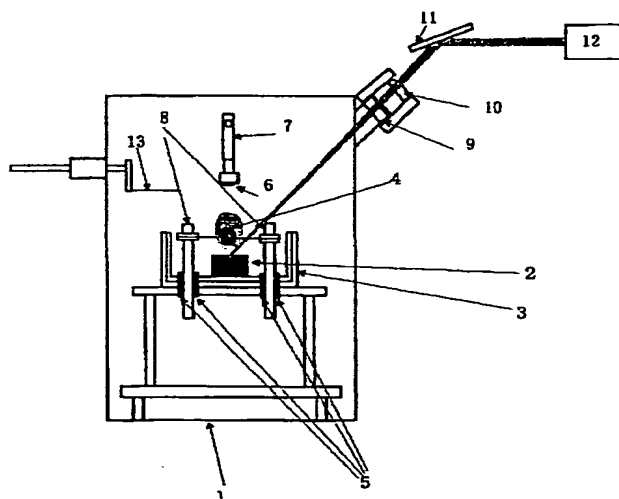
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ径の制御を可能にする  
と共に、比較的低い生成温度で収量の増加を可能にする  
カーボンナノチューブの製造方法を提供することにあ  
る。

【解決手段】 抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒  
超微粒子を供給し、且つカーボン含有するターゲット  
2にレーザーを照射して該ターゲットをアブレーション  
させる工程を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの製造方法において、抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒超微粒子を供給し、且つカーボンを含有するターゲットにレーザーを照射して該ターゲットをアブレーションさせる工程を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 触媒加熱機構が金属触媒を含有した抵抗加熱体であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属触媒が単体金属であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 金属触媒が2種類以上の単体金属であることを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 金属触媒が2種類以上の金属から成る合金であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブを含む複合ナノ構造体の製造方法及びそれらのナノ構造体に関するものである。特に本発明のナノ構造体は電子源、ナノデバイス等のエレクトロニクス分野に適用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブとは単層～数十層のグラファイトを巻いた円筒状の構造を有するフラレンのことであり、1991年にNECの飯島澄男により発見された新しい炭素材料である(Nature 354 (1991) 56)。

【0003】カーボンナノチューブは熱的にも化学的にも安定で、機械的強度も市販されている炭素繊維より三桁程度も上回っている。さらに、ナノチューブはグラファイト螺旋構造の違いにより導電体か半導体になるという特徴を有するので、例えば同心円筒の金属チューブと半導体チューブを組み合わせる等して電子デバイス等への応用が期待されている。

【0004】炭素棒電極を用いてアルゴン $1.3 \times 10^4$  Pa (100 Torr) の雰囲気中で直流アーク放電を行なう初期の方法ではカーボンナノチューブが低効率でしか得られなかったが、その後T. W. Ebbesenらがカーボンナノチューブを大量に生成するアーク放電法の条件を見いだした。この製法とはすなわち、陰極に直径9 mm、陽極に直径6 mmの炭素棒を用いて1 m離して対向させた状態で約18 V、100 Aのアーク放電させる方法である。この時、ヘリウム雰囲気ガス圧 $6.7 \times 10^4$  Pa (500 Torr) において生成物中のカーボンナノチューブの収量が75%に達すると報

告された。

【0005】最近、R. Smalleyらのグループは、触媒金属としてCo-Ni合金(Co:Ni=0.6:0.6 atomic%)を混入したカーボンターゲットを用いて、電気炉に差し込んだ石英管内でレーザーアブレーションを行なった。彼らはこのレーザーアブレーション法によりローブ状単層チューブを高効率で生成することができたと報告している(Chemical Physics Letters 243 (1995) 49)。

【0006】さらに、前記したR. Smalleyらのレーザーアブレーション法の制御できなかったカーボンナノチューブ径を制御できるように工夫されたレーザーアブレーション法も提供されてきた(特開平10-273308号公報)。この方法は、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度又はカーボンロッド中の金属触媒種とカーボンナノチューブ径との相関関係に基づいて、雰囲気温度又は金属触媒種を変えることによりカーボンナノチューブ径を制御できる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のアーク放電においては、炭素棒電極に流す電流が大きいと、炭素棒が高温になる。炭素棒に埋めてあった少量の触媒金属は炭素に比べ蒸気圧が高いため、優先的に蒸発されてしまい、再現良く十分なカーボンナノチューブ生成率を得る事は難しい。また、放電を行なうたびに炭素棒が蒸発されていくため、炭素棒間の距離が離れていく。その距離を一定にするように設定しない限りでは、カーボンナノチューブ成長に影響が生じる。また、Si等の基体も高温になっている炭素棒につけられないため、該基体上でカーボンナノチューブを成長させることができない。

【0008】次に上記の二つのレーザーアブレーション法においては、少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットを作製しなくてはカーボンナノチューブの合成が困難である。しかも石英管の電気炉に差し込んだ部分の空間は1000～1300℃程度に設定しなくてはならない。

【0009】また、石英管を差し込んだ電気炉の加熱する空間の大きさを生かしてカーボンナノチューブの生成率を上げるのが長所だが、金属超微粒子の粒径、粒子量の制御性は優れていない。少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットにレーザーを照射してもブルーム空間で金属微粒子が生じるが、アブレーション時にメタルが残留して表面組成が均一でなくなる故に超微粒子の粒径均一性や生成率が不安定となり易い。また、カーボンターゲット中の金属触媒種を変えることによりカーボンナノチューブ径等を制御できるが、その制御性が不安定である。ここでブルームとはアブレーションされたターゲット材料の分子、原子等が励起されプラズマ状態になる発光体を意味する。

【0010】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、カーボンナノチューブ径の制御を可能にすると共に、比較的低い生成温度で収量の増加を可能にするカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく成された本発明の構成は、以下の通りである。

【0012】すなわち、本発明は、レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの製造方法において、抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒超微粒子を供給し、且つカーボン含有するターゲットにレーザーを照射して該ターゲットをアブレーションさせる工程を有することを特徴とする。

【0013】本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、さらなる特徴として、「触媒加熱機構が金属触媒を含有した抵抗加熱体であること」、「金属触媒が単体金属であること」、「金属触媒が2種類以上の単体金属であること」、「金属触媒が2種類以上の金属から成る合金であること」、を含む。

【0014】前述のように、少量の金属触媒入りのターゲットを用いる従来のレーザーアブレーション法は金属触媒超微粒子の生成率が不安定なため、金属超微粒子の粒径、微粒子量の制御性が悪い。一方、本発明によれば、抵抗加熱による触媒加熱機構により金属触媒を加熱し、レーザー光を照射したカーボンターゲットから生じるブルーム空間に触媒超微粒子を供給する方式であるので、その微粒子量、粒径を制御することが可能である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明における抵抗加熱による触媒加熱機構では、抵抗加熱により加熱抵抗体又は被加熱体から触媒を蒸発させ超微粒子に凝縮させるので、この現象を利用して凝縮される超微粒子の粒径と粒子数を制御できる。ここでいう加熱抵抗体、被加熱体とはそれぞれ例えば金属触媒を含有するフィラメント、加熱抵抗体を巻き付けた坩堝の中に入れた金属触媒である。

【0016】本発明は、前記したように抵抗加熱による触媒加熱機構からの触媒超微粒子の供給と、カーボンターゲットのレーザーアブレーションを別系統で行なうものであるため、純粋なカーボンターゲットでもナノチューブの製造が可能である。また、ブルームは一瞬に数千Kにも達するといわれるが、触媒加熱機構とカーボンターゲットとを適切な位置関係に配置して、触媒加熱機構の抵抗加熱によってブルーム空間が局所加熱されるようにし、この局所加熱されたブルーム空間に金属超微粒子を浮遊させれば、カーボンナノチューブがその超微粒子から生成しやすくなる。これにより基体温度やブルーム空間温度を1200℃以下に設定してもカーボンナノチューブの生成が可能となり、基体やターゲットを高温にしなくても済む。

【0017】本発明の一例として、二本の金属触媒フィ

ラメント(例:Fe、Co、Ni)を並列に接続した加熱抵抗器を用いて、その二本のフィラメント間の空間にブルームが生じるように設定することも可能である。図1に本発明のカーボンナノチューブ製造方法を用いた装置の概略図を示す。

【0018】図1に示す装置は、反応容器1、外部のYAGレーザー12及びミラー11と集光レンズ10の光学系から構成されている。レーザー波長はYAGの第二高調波である532nmである。レーザー光は図の右上部の石英窓9から入射され、反応容器1内に配置してある三重構造下部輻射板3内のカーボンターゲット2に照射される。さらに輻射板3内に抵抗加熱機構を配置し、ブルーム周辺だけ高温加熱状態にできるように設計してある。その抵抗加熱機構とは、図1に示すように二本の電極棒8を用い、二本の金属触媒フィラメント4を並列に接続している。ただし、電極棒8と輻射板3は電気的絶縁体5により絶縁されている。

【0019】また、ブルーム空間温度を目的温度に上げる間に基体ホルダー7に装着された基体6も加熱され、金属触媒フィラメント4からの金属触媒超微粒子が基体6上に付着してしまう。そこで、基体6に熱を与えず、且つ金属触媒フィラメント4からの金属触媒超微粒子が付着しないように、基板ホルダー7と金属触媒フィラメント4との間にシャッター13を設置してある。

【0020】ターゲット2は金属触媒フィラメント4の真下に設置されているが、それはターゲット2から生じるブルーム空間に二本の金属触媒フィラメント4の抵抗加熱により生じる金属触媒超微粒子が入るようにするためである。

【0021】前記したように少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットを用いる従来の物理的製造法と違って、本発明では抵抗加熱のような超微粒子製造法を用いて超微粒子の量、粒径を制御することができるため、カーボンナノチューブの収量、径を制御することができる。

【0022】レーザーアブレーションと同時に抵抗加熱によって金属触媒超微粒子を作製しながらカーボンナノチューブを作製する手段として、例えば金属触媒フィラメント式、加熱抵抗体付き坩堝式等の方法がある。

【0023】金属触媒フィラメント式で単体金属触媒からナノチューブを生成させる手段としては、二本の同じ種類の金属触媒フィラメントを取り付けてブルーム空間を加熱すると同時に金属を蒸発させる方法がある。また、他に金属触媒ワイヤーをコイル状に形成してブルーム空間加熱を行ない同時に金属超微粒子を浮遊させる方法等がある。

【0024】さらに2種の金属触媒を用いる場合は、ある種類の金属ワイヤーを一本のフィラメントに用い、違う種類の金属ワイヤーをもう一本のフィラメントに用いることができる。また、2種以上の金属から成る合金の

フィラメントを用いることもできる(例: Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni合金)。また、前記したコイル式加熱抵抗体を用いる時は一本のある種の金属ワイヤーともう一本の違う種の金属ワイヤーを交互に絡ませてコイルに形成することもできる。

【0025】次に加熱抵抗体付き坩堝式であるが、これは高融点を有するタングステンワイヤーを坩堝に巻きつけた状態で、その坩堝の中に入れた金属触媒を抵抗加熱により溶かして金属触媒を凝縮させ超微粒子を製造する手段である。

【0026】このように本発明においては、触媒の含有率が違うターゲットを作製する代わりに、抵抗加熱体(金属触媒を含有するフィラメント等)又は被加熱体(抵抗加熱体を巻き付けた坩堝の中に入れた金属触媒等)の金属触媒種類を変えたり、加熱具合により、金属触媒超微粒子の粒径を制御したり、合金超微粒子を製造することが可能である。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】(実施例1)図1に概略的に示した装置を用いてカーボンナノチューブを製造した。レーザーは波長532nm、パルス周波数は10Hz、エネルギーは1パルス500mJである。レーザーエネルギー密度の制御は集光レンズの焦点距離を変えてアブレーション面積を変えることにより行った。ブルーム空間温度は600℃~1000℃に設定した。また基体はSiウエハーやTEM用グリッドを用いた。ターゲットと基板間距離は55mmに固定した。雰囲気はヘリウムガス $6.7 \times 10^{-4}$  Paとした。さらに、ターゲットは直径10mm

×高さ7mmの純粋なカーボントargetを用いた。

【0029】まず、Co、Niの単体金属触媒フィラメントを用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0030】ヘリウムガス $6.7 \times 10^{-4}$  Pa、ブルーム空間温度600℃~1000℃、エネルギー密度 $2.7 \text{ J/cm}^2$ でレーザーアブレーションを行なった。アブレーション時間は20秒間である。

【0031】図2に単体金属触媒フィラメントを用いた場合に生成できたカーボンナノチューブを含む複合ナノ構造体の概略図を示す。図中、21はカーボンナノチューブ、22はアモルファス状のカーボンである。

【0032】SEM観察の結果、Co、Niの単体金属触媒から生成されたナノチューブは何十本ものチューブが束となり絡んでいた。ナノチューブ径については、抵抗加熱出力を高めてブルーム空間温度を1000℃まで上げるにつれ、約1nmから約数nmまで制御できた。また、収量も同様にブルーム空間温度が高いほど大きくなることを見出された。

【0033】比較例として、単体金属触媒入りのカーボ

ントargetを用いる従来のレーザーアブレーション法によるナノチューブ製造の実験を行なった。レーザーアブレーション条件は前記した本発明の条件と同様であった。この結果、Co、Ni金属触媒を用いたナノチューブは収量が本発明より3割程度少なく、生成温度を上げてもチューブ径は約1nmのままであった。それに対して本発明は、抵抗加熱機構により最大数nmまで制御できたので、チューブ径制御性が向上でき制御範囲が広がられたことになる。

10 【0034】(実施例2)次に2種類の金属触媒フィラメント(Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Co)を用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0035】実施例1と同様な条件の下でレーザーアブレーションを行なった。アブレーション時間は20秒間である。この条件の下でレーザーアブレーションを行なった結果では、Fe-Ni、Co-Niフィラメントによりナノチューブが比較的によく生成し、単体金属触媒の時と同様に何十本ものチューブが束となり絡んでいた。チューブ径はFe-Ni、Co-Niがそれぞれ最大1.5nm、2nmと見積られ、収率も実施例1より1割程度増加した。

【0036】また、実施例1で記載した比較例の方法で合金触媒入りのターゲットを用いてナノチューブの製造を試してみた。収率は上記比較例よりも1割程度増加したが、ターゲットからの合金触媒超微粒子の生成率が不安定のためか、ナノチューブ径は分布範囲が広く望みのチューブ径だけを得ることができなかった。例えばCo-Ni触媒の1000℃で得たナノチューブ径分布範囲は0.7nm~1.5nmとなっていた。一方、本発明においては、Co-Niフィラメントを用いて1000℃でアブレーションした結果、チューブ径が約2nmのナノチューブが主に得られ、チューブ径分布範囲が狭くなった。

【0037】(実施例3)以下に加熱抵抗体付き坩堝式レーザーアブレーション法を用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0038】金属触媒を入れた坩堝をカーボントargetの斜め上に設置した状態でアブレーションを行なった。レーザーアブレーション条件については、実施例1と同様にヘリウムガス $6.7 \times 10^{-4}$  Pa、エネルギー密度 $2.7 \text{ J/cm}^2$ 、アブレーション時間20秒間に設定し、ターゲット-基板間距離を55mmに設定した状態で坩堝を加熱して触媒超微粒子を生成させた。

【0039】例えばCo-Ni触媒の場合、坩堝中の温度が上がるほどナノチューブ径が約1nmから数nmへと増加し、また収率も実施例2と同程度であった。

【0040】

【発明の効果】本発明はレーザーアブレーションと抵抗加熱による金属触媒の浮遊を同時に行なうカーボンナノチューブの製造方法であるが、特に抵抗加熱機構の加熱

具合により金属触媒の蒸発状況を制御できる故にカーボンナノチューブ径の制御、収量の増加が可能である。さらに、金属触媒の種類を変えることによりカーボンナノチューブ径の制御、カーボンナノチューブの収量が向上できる。また、金属触媒入りのカーボンターゲットを用いてナノチューブを製造する過程に比べると、比較的低い生成温度で収量の向上、チューブ径の制御範囲の拡大が可能なので、低コスト化にも有効である。

# 【図面の簡単な説明】

【図 1】抵抗加熱による触媒加熱機構を有したカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す概略図である。

【図 2】実施例 1 で得られたカーボンナノチューブの概略図である。

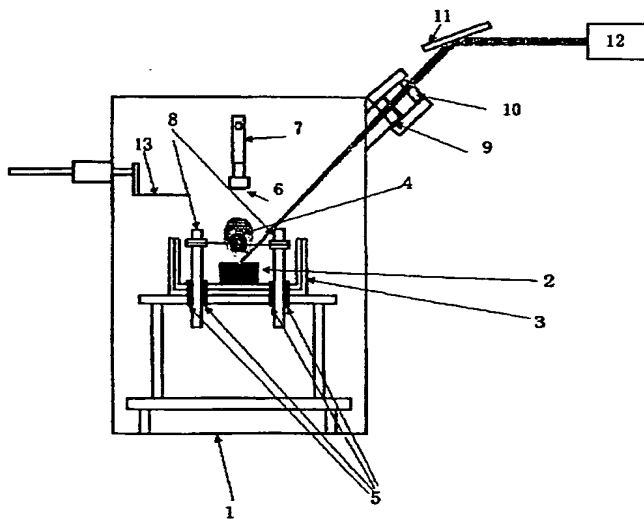
# 【符号の説明】

1 反応容器

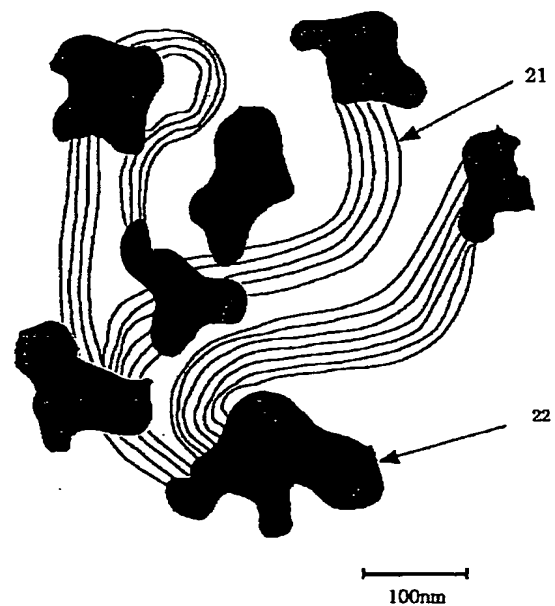
\*

- \* 2 カーボンターゲット
- 3 三重構造下部輻射板
- 4 加熱抵抗体フィラメント
- 5 電気的絶縁体
- 6 基体
- 7 基体ホルダー
- 8 電極棒
- 9 石英窓
- 10 集光レンズ
- 11 ミラー
- 12 YAGレーザー
- 13 シャッター
- 21 カーボンナノチューブ
- 22 アモルファス状のカーボン

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 達哉  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

F ターム(参考) 4G046 CB01 CB08 CC06 CC08  
4G054 AA09 AB07 DA03  
4G069 AA08 AA12 BB02A BB02B  
BC66B BC67B BC68B CB81  
CD10 DA08 EA01X EA01Y  
FA01 FB31 FB58 FC06

[Title of the Invention] METHOD FOR PRODUCING CARBON  
NANOTUBES

[Abstract]

[Problem] The present invention is intended to provide a  
5 method for producing carbon nanotubes, the method allowing  
control of the diameter of carbon nanotubes, and increase  
in the yield at a relatively low generation temperature.

[Means for Solving the Problem] The present invention  
includes steps of feeding ultrafine catalyst particles from  
10 a catalyst heating device utilizing resistive heating, and  
irradiating a target 2 containing carbon with laser light  
thereby ablating the target.

## [Scope of Claims]

[Claim 1] A method for producing carbon nanotubes comprising steps of feeding ultrafine catalyst particles from a catalyst heating device utilizing resistive heating, and irradiating a target containing carbon with laser light thereby ablating the target.

[Claim 2] The method for producing carbon nanotubes according to Claim 1, wherein the catalyst heating device is a heating resistor including a metal catalyst.

[Claim 3] The method for producing carbon nanotubes according to Claim 2, wherein the metal catalyst is an elemental metal.

[Claim 4] The method for producing carbon nanotubes according to Claim 3, wherein the metal catalyst includes two or more elemental metals.

[Claim 5] The method for producing carbon nanotubes according to Claim 2, wherein the metal catalyst is an alloy including two or more metals.

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to methods for producing carbon nanotubes and a composite nanostructure containing carbon nanotubes, and also relates to the nanostructure. Specifically, the nanostructure of the present invention is useful, for example, as electron sources and nanodevices used in the electronics field.

[0002]

[Prior Art] Carbon nanotubes are fullerenes composed of one to several tens of layers of graphite rolled up into cylinders. Carbon nanotubes are new carbon materials discovered by Sumio Iijima, NEC, in 1991 (Nature 354 (1991) 56).

[0003] Carbon nanotubes are thermally and chemically stable, and their mechanical strength is higher than that of commercially available carbon fibers by three orders of magnitude. Nanotubes can be conductive or semiconductive depending on the helical structure of graphite. Therefore, they are expected to be used in, for example, electronic devices composed of concentric cylindrical metal tubes and semiconductor tubes.

[0004] By a former method including direct current arc discharge between carbon electrodes in an atmosphere of  $1.3 \times 10^4$  Pa (100 Torr) of argon, carbon nanotubes were produced with low efficiency. Thereafter, T. W. Ebbesen et al. found the arc discharge conditions for producing carbon nanotubes in large quantity. More specifically, an arc of about 18 V and 100 A is discharged between a carbon anode having a diameter of 9 mm and a carbon cathode having a diameter of 6 mm opposed to each other at a distance of 1 mm. They reported that the yield of carbon nanotubes with respect to the reaction product reached 75% when the pressure of the helium atmosphere was  $6.7 \times 10^4$  Pa (500 Torr).

[0005] Recently, R. Smalley et al. conducted laser



ablation in a quartz tube inserted into an electric furnace using a carbon target containing a Co-Ni alloy (Co:Ni = 0.6:0.6 atomic%) as catalyst metal. They reported that rope-like single wall tubes were generated with high efficiency by the laser ablation method (Chemical Physics Letters 243 (1995) 49).

[0006] Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 10-273308 discloses a laser ablation method which allows the control of the diameter of carbon nanotubes, which cannot be controlled by the laser ablation method by R. Smalley et al. According to the method, the diameter of carbon nanotubes can be controlled by changing the ambient temperature for the carbon rods in the unirradiated areas or the kind of the metal catalyst contained in the carbon rods based on the correlation between the diameter of carbon nanotubes and the ambient temperature or the type of metal catalyst.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] In the above-described arc discharge, large currents are passed through the carbon electrodes to heat the carbon rods to high temperatures. The small amount of catalyst metal embedded in the carbon rods is evaporated first because it has a higher vapor pressure than carbon, which makes it difficult to achieve a sufficient carbon nanotube yield with good reproducibility. In addition, the carbon rods are evaporated at each discharge run, which results in the

increase of the distance between the carbon rods. Unless the distance is maintained as constant, the growth of carbon nanotubes is affected. In addition, a substrate such as Si cannot be attached to the hot carbon rods, so  
5 that carbon nanotubes cannot be grown thereon.

[0008] In the above-described two laser ablation methods, the synthesis of carbon nanotubes is difficult unless a carbon target containing a small amount of metal catalyst is prepared. In addition, the portion of the quartz tube  
10 inserted into the electric furnace must have a temperature of about 1000°C to 1300°C.

[0009] These methods are advantageous in increasing the yield of carbon nanotubes by utilizing the large space in the electric furnace into which the quartz tube is inserted,  
15 but provide poor controllability on the diameter and the amount of ultrafine metal particles. When a carbon target containing a small amount of metal catalyst is irradiated with laser light, fine metal particles are generated in plumes, but the metal remains during ablation and causes  
20 the constitution of the surface to lose uniformity. This tends to destabilize the uniformity of the diameter of ultrafine particles and the yield of the particles. The diameter of carbon nanotubes can be controlled by changing the kind of metal catalyst contained in the carbon target,  
25 but the controllability on the diameter is unstable. The term plumes refers to light emitters generated by ablation and excitation of molecules, atoms, or the like in the

target material to a plasma state.

[0010] The present invention is intended to provide a method for producing carbon nanotubes which solves the problems of the prior art and allows the control of the diameter of carbon nanotubes and the increase of the yield at a relatively low generation temperature.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The present invention has been made to achieve the above objects, and includes the following configuration.

[0012] More specifically, a method for producing carbon nanotubes by laser ablation according to the present invention includes steps of feeding ultrafine catalyst particles from a catalyst heating device utilizing resistive heating, and irradiating a target containing carbon with laser light thereby ablating the target.

[0013] The method of the present invention for producing carbon nanotubes is further characterized in that "the catalyst heating device is a heating resistor containing a metal catalyst", "the metal catalyst is an elemental metal", "the metal catalyst is composed of two or more elemental metals", and "the metal catalyst is an alloy composed of two or more metals".

[0014] As described above, according to the laser ablation method of prior art using a target containing a small amount of metal catalyst, the yield of the ultrafine metal catalyst particles is unstable, which results in poor

controllability on the diameter and amount of the ultrafine metal particles. On the other hand, according to the present invention, the amount and diameter of fine particles can be controlled through the use of a system wherein a metal catalyst is heated by a catalyst heating device utilizing resistive heating, and ultrafine catalyst particles are fed into plumes generated from the carbon target irradiated with laser light.

[0015]

[Description of the Embodiments] In the catalyst heating device utilizing resistive heating according to the present invention, a catalyst is evaporated from a heating resistor or a heated body utilizing resistive heating, and condensed into ultrafine particles. The phenomenon is used to control the diameter and the yield of the condensed ultrafine particles. The heating resistive element and heated body refer to, for example, a filament containing a metal catalyst, and a metal catalyst placed in a crucible wrapped with a heating resistor, respectively.

[0016] According to the present invention, as described above, feeding of ultrafine catalyst particles from the catalyst heating device utilizing resistive heating and laser ablation of the carbon target are conducted in separate systems. This allows the production of nanotubes using a pure carbon target. Plumes are reported to instantly reach to thousands kelvins. However, when the catalyst heating device and the carbon target are in

appropriate positional relationship such that the plumes are locally heated by resistive heating with the catalyst heating device to suspend the ultrafine metal particles in the locally heated plumes, carbon nanotubes are readily  
5 generated from the ultrafine particles. This allows the generation of carbon nanotubes even when the temperature of the substrate or plumes is 1200°C or lower, and eliminates the need for heating the substrate or the target to high temperatures.

10 [0017] As an example of the present invention, plumes may be generated in the space between two metal catalyst filaments (for example, Fe, Co, or Ni) connected in parallel in a heating resistor. Fig. 1 shows a schematic view of an apparatus using the method of the present  
15 invention for producing carbon nanotubes.

[0018] The apparatus shown in Fig. 1 is composed of a reaction vessel 1 and an external optical system composed of a YAG laser 12, a mirror 11, and a condenser lens 10. The laser wavelength is 532 nm, which is the second  
20 harmonic of YAG. The laser light is injected from a quartz window 9 placed at the top right corner of Fig. 1, and radiated over a carbon target 2 in a triple-walled lower radiation plate 3 disposed in the reaction vessel 1. A resistive heating device is disposed in the radiation plate  
25 3 to selectively heat the periphery of plumes to a high temperature. The resistive heating device is, as shown in Fig. 1, composed of two metal catalyst filaments 4

connected in parallel via two electrodes 8. The electrodes 8 and the radiation plate 3 are electrically isolated by the electrical insulator 5.

[0019] A substrate 6 is mounted on a substrate holder 7.

5 During the plumes are heated to the intended temperature, the substrate 6 can be also heated to be fouled with the ultrafine metal catalyst particles generated from the metal catalyst filaments 4. On this account, a shutter 13 is provided between the substrate holder 7 and the metal  
10 catalyst filaments 4 to prevent the substrate 6 from being heated and fouled with the ultrafine metal catalyst particles generated from the metal catalyst filament 4.

[0020] The target 2 is disposed directly below the metal catalyst filaments 4 such that the ultrafine metal catalyst  
15 particles generated by resistive heating of the two metal catalyst filaments 4 enter into the plumes generated from the target 2.

[0021] As described above, different from the physical production method of prior art using a carbon target  
20 containing a small amount of metal catalyst, the method of the present invention for producing ultrafine particles utilizes resistive heating thereby controlling the amount and the diameter of ultrafine particles, which allows the control of the yield and diameter of carbon nanotubes.

25 [0022] Examples of the method for producing carbon nanotubes by simultaneously conducting laser ablation and preparation of ultrafine metal catalyst particles through

resistive heating include methods using metal catalyst filaments or a crucible with a heating resistor.

[0023] Examples of the method for generating nanotubes from an elemental metal catalyst using metal catalyst  
5 filaments include a method using two metal catalyst filaments composed of the same kind of metal, wherein the metal is evaporated concurrently with heating of the plumes. In another method, the ultrafine metal particles are suspended concurrently with heating of the plumes by the  
10 metal catalyst wire wound into coils.

[0024] The two filaments may be composed of two different metal catalysts, or an alloy composed of two or more metals (for example, an Fe-Co, Fe-Ni, or Co-Ni alloy). When a coiled heating resistor as described above is used, it may  
15 be composed of different kinds of metal wires entangled with each other to form coils.

[0025] The crucible with a heating resistor is a device for producing ultrafine particles, wherein a tungsten wire having a high melting point is wound around the crucible,  
20 and a metal catalyst placed in the crucible is melted by resistive heating thereby condensing the metal catalyst to produce ultrafine particles.

[0026] As described above, in the present invention, the diameter of ultrafine metal catalyst particles can be  
25 controlled and ultrafine alloy particles can be prepared by changing the kind of the metal catalyst contained in the heating resistor (for example, a filament containing a

metal catalyst) or a heated body (for example, a metal catalyst placed in a crucible wrapped with a heating resistor), or changing heating conditions in place of changing the catalyst content in the target.

5 [0027]

[Examples] The examples of the present invention are described below, but the present invention is not limited to these examples.

[0028] (Example 1) Carbon nanotubes were produced using  
10 the apparatus schematically shown in Fig. 1. The laser had a wavelength of 532 nm, a pulse frequency of 10 Hz, and an energy of 500 mJ/pulse. The density of the laser energy was controlled by changing the focal distance of the condenser lens thereby changing the ablation area. The  
15 plume temperature was adjusted to 600°C to 1000°C. The substrate was an Si wafer or a TEM grid. The distance between the target and the substrate was fixed at 55 mm. The atmosphere was helium gas at  $6.7 \times 10^4$  Pa. The target was a pure carbon target having a diameter of 10 mm and a  
20 height of 7 mm.

[0029] Firstly, the production of carbon nanotubes using catalyst filaments composed of elemental Co and Ni metals is described.

[0030] Laser ablation was conducted in a helium gas at  $6.7 \times 10^4$  Pa, and at a plume temperature of 600°C to 1000°C, and  
25 an energy density of 2.7 J/cm<sup>2</sup>. The ablation time was 20 seconds.



[0031] Fig. 2 shows a schematic view of a composite nanostructure containing carbon nanotubes generated using elemental metal catalyst filaments. In Fig. 2, the reference numerals 21 and 22 denote carbon nanotubes and amorphous carbon, respectively.

[0032] The result of SEM observation indicates that the nanotubes generated from the catalyst composed of elemental Co and Ni metals are composed of several tens of tubes entangled to form bundles. The diameter of the nanotubes was controlled in the range of about 1 nm to about several nanometers by increasing the resistive heating output thereby increasing the plume temperature to 1000°C. The yield increased with the increase in the plume temperature.

[0033] As a comparative example, nanotubes were produced by a laser ablation method of prior art using a carbon target containing an elemental metal catalyst. The conditions for the laser ablation were the same as the above-described conditions according to the present invention. The yield of nanotubes provided using Co and Ni metal catalysts was lower by about thirty percent that provided according to the present invention, and the tube diameter remained about 1 nm even with the increase in the generation temperature. On the other hand, according to the present invention, the diameter was increased up to several nanometers by the resistive heating device, which indicates that the tube diameter controllability was improved to expand the controllable range of the diameter.

[0034] (Example 2) The next section describes the production of carbon nanotubes using two kinds of metal catalyst filaments (Fe-Ni, Co-Ni, and Fe-Co).

[0035] Laser ablation was conducted under the same

5 conditions as Example 1. The ablation time was 20 seconds.

As a result of the laser ablation under these conditions, relatively large amounts of nanotubes were generated when Fe-Ni or Co-Ni filaments were used, and the nanotubes were composed of dozens of tubes as in the case using the

10 elemental metal catalyst. The maximum tube diameters were estimated at 1.5 nm and 2 nm for Fe-Ni and Co-Ni respectively, and the yields were higher than in Example 1 by about ten percent.

[0036] In addition, nanotubes were produced using a target

15 containing an alloy catalyst according to the method of Comparative Example described in Example 1. The yield was higher than that provided in Comparative Example by about ten percent. However, the distribution of the nanotube diameter was so wide that the intended tube diameter could

20 not be selectively achieved. This is likely due to the instability of the yield of the ultrafine alloy catalyst particles from the target. For example, the nanotube diameter obtained using the Co-Ni catalyst at 1000°C ranged from 0.7 nm to 1.5 nm. On the other hand, in the present

25 invention, as a result of the ablation using Co-Ni filaments at 1000°C, nanotubes having a tube diameter of about 2 nm were dominantly generated with a narrow

distribution of the tube diameter.

[0037] (Example 3) The next section describes the production of carbon nanotubes according to the laser ablation method using a crucible with a heating resistor.

5 [0038] Ablation was conducted with a crucible containing a metal catalyst placed obliquely above the carbon target. The conditions for the laser ablation were the same as Example 1; helium gas was  $6.7 \times 10^4$  Pa, energy density was  $2.7 \text{ J/cm}^2$ , the ablation time was 20 seconds, and the  
10 distance between the target and the substrate was 55 mm. Under these conditions, the crucible was heated thereby generating ultrafine catalyst particles.

[0039] For example, when a Co-Ni catalyst was used, the nanotube diameter increased from about 1 nm to several  
15 nanometers with the increase in the temperature in the crucible, and the yield was at the same level as that provided in Example 2.

[0040]

[Advantageous Effect of the Invention] The present  
20 invention provides a method for producing carbon nanotubes by simultaneously conducting laser ablation and suspension of a metal catalyst through resistive heating. In particular, the method allows the control of the diameter of carbon nanotubes, and improves the yield of carbon  
25 nanotubes through the control of the evaporation of the metal catalyst by changing the heating conditions of the resistive heating device. In addition, the diameter of

carbon nanotubes can be controlled and the yield of carbon nanotubes can be improved by changing the kind of the metal catalyst. In comparison with the production of nanotubes using a carbon target containing a metal catalyst, the method of the present invention improves the yield of tubes and expands the controllable range of the tube diameter at a relatively low growth temperature. Therefore, the method of the present invention is effective for cost reduction.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a schematic view of apparatus for producing carbon nanotubes including a catalyst heating device utilizing resistive heating.

[Fig. 2] Fig. 2 is a schematic view of carbon nanotubes obtained in Example 1.

[Reference Numerals]

- |    |                                     |
|----|-------------------------------------|
| 1  | Reaction vessel                     |
| 2  | Carbon target                       |
| 3  | Triple-walled lower radiation plate |
| 4  | Heating resistive element filament  |
| 5  | Electrical insulator                |
| 6  | Substrate                           |
| 7  | Substrate holder                    |
| 8  | Electrode                           |
| 9  | Quartz window                       |
| 10 | Condenser lens                      |
| 11 | Mirror                              |

- 12 YAG laser
- 13 Shutter
- 21 Carbon nanotube
- 22 Amorphous carbon